

AN 2002-010555 [01] WPIDS

DNC C2002-002537

TI Preparation of sterically hindered N-oxyl used as polymerization inhibitor for styrene, comprises reacting sterically hindered secondary amine and oxidation agent in the presence of catalyst.

DC A60 E13

IN KUBOYAMA, H; NAGAI, N

PA (MITA) MITSUI CHEM INC

CYC 23

PI WO 2001068606 A1 20010920 (200201)* JA 16

RW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR
W: CN KR US

JP 2002145861 A 20020522 (200249) 6<--

ADT WO 2001068606 A1 WO 2001-JP2059 20010315; JP 2002145861 A JP 2001-75943
20010316

PRAI JP 2000-260930 20000830; JP 2000-73859 20000316

AN 2002-010555 [01] WPIDS

AB WO 200168606 A UPAB: 20020730

NOVELTY - Sterically hindered N-oxyl compound is prepared by oxidizing a sterically hindered secondary amine using an oxidation agent in the presence of a catalyst from carbonate, urea, silicate and silicic acid.

DETAILED DESCRIPTION - Preparation of sterically hindered N-oxyl compound of formula (II) comprises oxidizing a sterically hindered secondary amine of formula (I) using an oxidation agent in the presence of a catalyst from carbonate, urea, silicate and silicic acid.

R1-R4 = lower alkyl, lower alkenyl, aralkyl, aryl, acyl, or aroyl;

A = a divalent group necessary for forming a 5-6 membered ring.

USE - The product is used as a polymerisation inhibitor for styrene, acrylonitrile, acrylic acid, methacrylic acid or vinyl acetate or as a light stabilizer for resins.

ADVANTAGE - The preparation has high yield.

Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-145861

(P2002-145861A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 7 D 211/94		C 0 7 D 211/94	4 C 0 5 4
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0 4 H 0 3 9
C 0 8 F 2/38		C 0 8 F 2/38	4 J 0 1 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2001-75943 (P2001-75943)	(71) 出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成13年3月16日 (2001.3.16)	(72) 発明者	永井 直 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-73859 (P2000-73859)	(72) 発明者	久保山 久春 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社社内
(32) 優先日	平成12年3月16日 (2000.3.16)	(74) 代理人	100088328 弁理士 金田 暢之 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願2000-260930 (P2000-260930)		
(32) 優先日	平成12年8月30日 (2000.8.30)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

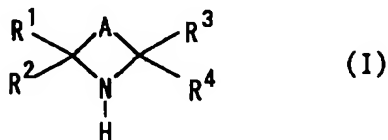
(54) 【発明の名称】 立体障害N-オキシル化合物の製造方法

(57) 【要約】

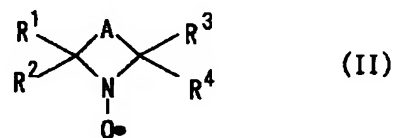
【課題】 本発明は、立体障害N-オキシル化合物を安価かつ高収率で製造する方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 一般式 (I) で表される立体障害二級アミンをカーボネート類、ウレア類、ケイ酸、ケイ酸塩から選ばれる1種以上の化合物の存在下、酸化剤によって酸化することにより、一般式 (II) で示される立体障害N-オキシル化合物を製造する。

【化1】



【化2】

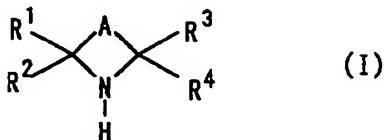


(式中、R¹~R⁴は同一又は相異なり低級アルキル基、低級アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アシル基、アロイル基を表し、Aは5~6員環を形成するのに必要な2価の基を表す。)

【特許請求の範囲】

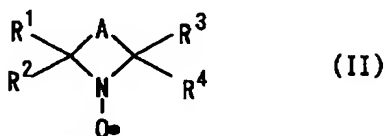
【請求項 1】 一般式 (I)

【化 1】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一又は相異なり、低級アルキル基、低級アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アシル基、または、アロイル基を表し、Aは5～6員環を形成するのに必要な2価の基を表す。)で表される立体障害二級アミンを、カーボネート類、ウレア類、ケイ酸、ケイ酸塩から選ばれる1種以上の化合物の存在下、酸化剤によって酸化することを特徴とする一般式 (I)

【化 2】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ およびAは前記と同義である。)で表される立体障害N-オキシル化合物の製造方法。

【請求項 2】 用いる酸化剤が過酸化水素である請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 用いるケイ酸塩が、ケイ酸ナトリウムである請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】 用いるカーボネート類がジメチルカーボネートである請求項 1 または 2 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル等の重合禁止剤、樹脂の光安定剤、酸化反応触媒、または、ラジカル重合調節剤として有用な立体障害N-オキシル化合物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】二級アミン類の酸化による対応するN-オキシル化合物(N-オキシラジカルまたはニトロキサイドともいう)の合成は公知である。例えば、R. Wintlerらは有機過酸化物を用い(ヨーロッパ特許出願公開157738)、Chuらは例えば酸化剤としてm-クロロ過安息香酸を用いている(J. Org. Chem., 39, 2356, 2360(1974))。これらの方法は高価な酸化剤を使用しており、工業的な方法としては問題がある。

【0003】これに対し、過酸化水素を酸化剤として用いる方法も種々提案されている。D. P. Youngらはタングステン酸塩の存在下、過酸化水素で酸化する方法を推奨している(英国特許1199351、Tetrahedron 20,

(2)

2

131, (1964))。この方法は、数日間という長い反応時間と触媒廃棄の問題がある。触媒として炭酸ナトリウムを用いる場合でも、長すぎる反応時間が必要である(Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 261, 109 (1981))。炭酸ナトリウムを原料に対して触媒量(0.05～0.3当量)を使用する場合でも、反応時間が長いことが問題である(ドイツ特許4432795)。リンタングステン酸を用いる場合には、反応時間が短縮されるが、依然として触媒廃棄の問題が残る(例えば、R. Brieweら、Bull. Soc. Chim. France, 11, 3237 (1965))。

【0004】また、二酸化炭素を用いる方法(特開平8-3136)、2価金属を少量添加する方法(特開平6-100538)は前述の問題点を克服はしているが、反応時間がいぜん長いという問題点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点を克服し、立体障害N-オキシル化合物を安価かつ高収率で製造する方法を提供することである。

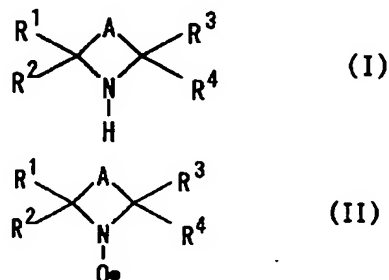
【0006】

【課題を解決するための手段】発明者らは過酸化水素を安定化または活性化しうる添加剤を鋭意探索、検討した結果、カーボネート類、ウレア類、ケイ酸およびケイ酸塩に過酸化水素に影響を与え反応を加速する効果があることを見出した。しかも、添加量は原料の二級アミンに対し数mol%程度の触媒量でも効果が発現することが分かった。

【0007】即ち、本発明は、一般式(I)で表される立体障害二級アミンをカーボネート類、ウレア類、ケイ酸、ケイ酸塩から選ばれる1種以上の化合物の存在下、酸化剤によって酸化することを特徴とする一般式(I)で表される立体障害N-オキシル化合物の製造方法に関するものである。

【0008】

【化 3】



(上式中、 $R^1 \sim R^4$ は同一又は相異なり、低級アルキル基、低級アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アシル基、または、アロイル基を表し、Aは5～6員環を形成するのに必要な2価の基を表す。)

【0009】

【発明の実施の形態】本発明を以下に具体的に説明する。本発明は、前記一般式(I)で表される立体障害二

40

50

(3)

3

級アミンを原料とする一般式(I I)で表される立体障害N-オキシル化合物の安価かつ高収率な製造方法である。

【0010】一般式(I)および(I I)において、 $R^1 \sim R^4$ は同一であっても、異なってもよく、それぞれ、低級アルキル基、低級アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アシル基、または、アロイル基を表し、Aは5～6員環を形成するのに必要な2価の基を表す。

【0011】5～6員環を形成するのに必要な2価の基Aとは、下記のいずれかの基を表す。

【0012】 $-\text{CHXCHY}(\text{CHZ})_n-$
 $-\text{COCH}_2(\text{CH}_2)_n-$
 $-\text{CH}_2\text{COCH}_2-$

[上式中、X、Y、Zは同一又は相異なり、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、または $-\text{OR}^5$ 基(R^5 は水素原子、低級アルキル基、低級アルケニル基、アラルキル基、アリール基、または、 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^6$ 基(但し、 R^6 は水素原子、低級アルキル基、低級アルケニル基、アラルキル基、または、アリール基を表す)を表す)を表し、nは0または1を表す。]

本願において、低級アルキル基としては、直鎖、分岐または環状の炭素数1～8のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。

【0013】低級アルケニル基としては、直鎖または分岐の炭素数2～6のアルケニル基であり、例えば、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、4-ペンテニル基、5-ヘキセニル基等が挙げられる。

【0014】アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ベンズヒドリル基、フェニルプロピル基等が挙げられる。

【0015】アリール基およびアロイル基のアリール部分としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0016】アシル基としては、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレイル基、ピバロイル基等が挙げられる。

【0017】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素が挙げられる。

【0018】これらの中で、 $R^1 \sim R^4$ としては、低級アルキル基が好ましく、特にメチル基、エチル基が好ましい。

【0019】また、基Aとしては、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{COCH}_2-$ が好ましく、中でも $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ が好ましい。

4

【0020】一般式(I)で表される化合物として、具体的には、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリドンが好ましい。

【0021】本発明の製造方法では、反応はカーボネート類、ウレア類、ケイ酸、ケイ酸塩から選ばれる1種以上の化合物の存在下に行われる。反応系に共存させるカーボネート類はカーボネート類ならばどのようなものでも良いが、例えばジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート、ジイソブチルカーボネート、ビス(2-メチルアリル)カーボネート、アリルメチルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジ-n-オクチルカーボネート、ジ(2-メトキシメチルエチル)カーボネート、ジ(2-エトキシエチル)カーボネート等の鎖状カーボネート類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ジクロロエチレンカーボネート、1,3-ジオキサン-2-オン等の環状カーボネート類、ジメチルジカーボネート、ジエチルジカーボネート、ジ-tert-ブチルジカーボネート、ジ-tert-アミルジカーボネート、ジアリルジカーボネート等のジカーボネート類を挙げることができる。コスト上の理由からジメチルカーボネートが好ましい。

【0022】反応系に共存させるウレア類はウレア類ならばどのようなものでも良いが、例えばウレア、メチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、エチルウレア、1,2-ジエチルウレア、1,3-ジエチルウレア、n-ブチルウレア、アリルウレア、1,3-ジアリルウレア、1,3-ジシクロヘキシルウレア等の鎖状ウレア類、2-イミダゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジアシル-2-イミダゾリジノン、テトラヒドロ-2-ピリミドン等の環状ウレア類を挙げることができる。効果の点から1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが好ましい。反応系に共存させるケイ酸としては、ケイ酸ならばどのようなものでも良いが、例えば、無水ケイ酸、ケイ酸n水和物、シリカゲル、コロイダルシリカ等を挙げることができる。コスト上の理由からケイ酸n水和物が好ましい。

【0023】反応系に共存させるケイ酸塩としては、ケイ酸塩ならばどのようなものでも良いが、例えば、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム(水和物)、オルソケイ酸ナトリウム、ジケイ酸ナトリウム、トリケイ酸ナトリウム、ケイ酸リチウム、オルソケイ酸リチウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸セシウム、ケイ酸ジルコニウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸銅、ケイ酸コバルト、ケイ酸鉛、ケイ酸チタン、ケイ酸マンガン、ケイ酸モリブデン、ケイ酸ベリリウム、ケイ酸ナトリウムアルミニ

(4)

5

ウム、ケイ酸リチウムアルミニウム、ケイ酸リチウムジルコニウム、ケイ酸テトラメチルアンモニウム等を挙げることができる。経済性、効果の点からナトリウム塩、特にケイ酸ナトリウムが好ましい。

【0024】これらのカーボネート類、ウレア類、ケイ酸、ケイ酸塩は単独で使用しても良いし2種類以上を混合して使用しても良い。カーボネート類、ウレア類、ケイ酸、ケイ酸塩の使用量は原料の二級アミンに対し、0.01モル%~1000モル%、好ましくは0.11モル%~100モル%、さらに好ましくは1モル%~50モル%である。

【0025】本発明においては、反応の際に、溶媒を用いてもよい。反応に用いる溶媒としては、水、または、水溶性で酸化反応に不活性な有機溶媒である。有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-またはイソプロパノール、*n*-、イソ-または第三ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレンジグリコール、プロピレンジグリコール、アルキルグリコールエーテル等が挙げられる。これらの溶媒は単独で、または混合して用いられる。特に有利な溶剤は、経済的理由から、水、メタノール、エタノール、または、イソプロパノールである。溶剤の使用量は、原料の0.5~20重量倍、好ましくは、0.8~10重量倍、さらに好ましくは1~5重量倍である。

【0026】本発明において、反応に用いる酸化剤としては原料の二級アミンを酸化してN-オキシルに変換するものならばどのようなものでもよいが、例えば過酸化水素、メチルエチルケトンパーオキサイド、メチルイソブチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類、アセチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等のアシルパーオキサイド類、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルヒドロパーオキサイド類等のヒドロパーオキサイド類、*t*-ブチルパーオキシアセテート等のアルキルパーエステル類、過ギ酸、過酢酸、*m*-クロロ過安息香酸等の過酸類を挙げることができる。これらの酸化剤の中で反応性と経済性から過酸化水素が好ましい。

【0027】過酸化水素としては、どのような濃度のものでもかまわないが、安全性と反応性を考えて、3~90重量%、好ましくは5~70重量%水溶液、さらに好ましくは10~50重量%水溶液である。使用量としては、原料に対して化学量論量(1.5当量)以上ならばいずれでもよいが、化学量論量の5~50%過剰が好ましい。

【0028】反応は、例えば、次のように行う。まず、原料の二級アミンと、カーボネート類、ウレア類、ケイ酸、ケイ酸塩から選ばれる1種以上の化合物およびイオン交換水を導入し、反応温度を10~100℃、好まし

6

くは30~90℃、さらに好ましくは50~80℃に調整する。反応の開始剤として、目的とするN-オキシル化合物を触媒量反応初期に添加してもよい。酸化剤を選択された時間で滴下した後、選択された温度で、更に1~24時間攪拌する。反応圧力は常圧、加圧のいずれでもよい。反応の経過は、ガスクロマトグラフィー(GC)により確認する。

【0029】反応終了後、残存する過剰の過酸化水素は、触媒量のプラチナ-活性炭またはパラジウム-活性炭を用いて分解してもよく、あるいは、水酸化ナトリウム等の塩基を用いて反応溶液のpHを11以上にして加熱攪拌により分解してもよい。あるいは、亜硫酸ナトリウムを添加して、塩基性条件下で分解してもよい。反応により生成したN-オキシル化合物は、有機溶媒により抽出するか、あるいは、反応後、油層(N-オキシル層)が2層分離する場合は、それを分離し精製してもよい。

【0030】抽出に用いる溶媒としては、有機物を抽出可能なものならばどのようなものでもよく、例えば、塩化メチレン、クロロホルムに代表されるハロゲン化炭化水素、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)に代表されるエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンに代表される芳香族化合物、酢酸エチルで代表されるエステル類などの不活性な有機溶媒が挙げられる。これらは単独で、または混合して用いてもよい。

【0031】有機溶媒による抽出方法は、原料液に対し、0.01~100倍、好ましくは0.1~10倍の体積の有機溶媒を加え、0℃~100℃で攪拌した後、油層を分離する。攪拌時間は特に限定されるものではないが、通常0.5~5時間の範囲である。

【0032】抽出したN-オキシル化合物は、場合によっては、抽出溶媒の溶液のまま用いることもでき、また、溶媒を留去する等の処理により得られた固体を用いることもできる。

【0033】精製を必要とする場合は、再結晶等により容易に純度を上げることができる。再結晶に用いる溶媒としては、不活性な溶媒であればいずれでもよいが、例えば、水、ペンタン、ヘキサン又はヘプタン等の炭化水素類、トルエン、キシレン又はエチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノール又はブタノール等のアルコール類が挙げられる。これらの溶媒は単独で、または混合して用いてもよい。

【0034】

【実施例】以下に実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0035】<実施例1>

(反応)

300mL 4口フラスコに、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン(以下、4-ヒドロキシTEMP

(5)

7

と略す) 50.0 g (318mmol)、イオン交換水 50 ml、ジメチルカーボネート (DMC) 1.43 g (5.9mmol、原料に対し 5 mol%) を加え攪拌しながら 65℃まで昇温した。35%過酸化水素水 65 g (669mmol) を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、内温 68℃で 2.5 時間攪拌した。室温まで冷却後、GC (内標、ジフェニルエーテル) で反応成績を定量したところ、原料 4-ヒドロキシTEMP の転化率 98.3%、目的物の 4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン N-オキシド (以下、4-ヒドロキシTEMP-N-オキシドと略す) の

収率 97.3%、選択率 99.0% であった。
【0036】 (単離精製) 反応溶液に 48% 水酸化ナトリウム水溶液を加え pH を 12 にした後、60℃で 2 時間攪拌し、余剰の過酸化水素を分解した。室温まで冷却*

表 1

実施例	添加物 (使用量 mol%) ^a	反応成績(%)		
		4-ヒドロキシTEMP 転化率	4-ヒドロキシTEMP-N-オキシド 選択率	収率
2	ジメチルカーボネート (50)	94.7	95	90
3	ジメチルカーボネート (30)	98.2	99	97.2
4	ジメチルカーボネート (10)	98	99	97
5	ジメチルカーボネート (1)	98.2	98.7	96.9
6	ジメチルカーボネート (30)	97	96.9	94
7	エチレンカーボネート (30)	94.8	99.9	94.6
8	プロピレンカーボネート (30)	94.6	99	93.6
9	ジメチルシロキサン (30)	97	96.9	94
10	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジン (30)	96.5	95	91.7
11	1,1,3,3-テトラメチルウレア (30)	97	94.8	92

*: 4-ヒドロキシTEMPに対する添加量

<実施例 12>

(反応) 300 mL 4口フラスコに、4-ヒドロキシTEMP 50.0 g (318mmol)、イオン交換水 50 ml、ケイ酸ナトリウム 0.65 g (10.7mmol、原料に対し 3.3mol%) を加え、攪拌しながら 65℃まで昇温した。35%過酸化水素水 65 g (669mmol) を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、内温 65℃で 4.5 時間攪拌した。室温まで冷却後、GC (内標、ジフェニルエーテル) で反応成績を定量したところ、原料 4-ヒドロキシTEMP の転化率 97.5%、目的物の 4-ヒドロキシTEMP-N-オキシドの収率 95.0%、選択率 97.5% であった。

【0039】 (単離精製) 反応溶液に、48% 水酸化ナトリウム水溶液を加え、pH を 12 にした後、60℃で 2 時間攪拌し、余剰の過酸化水素を分解した。室温まで冷却後、希塩酸を用いて反応溶液を中和した。反応溶液

8

* 後、酸を用いて反応溶液を中和した。反応溶液に飽和するまで食塩を加えた後、トルエンで二度抽出を行った。トルエン溶液に攪拌しながらヘキサンを添加することにより 4-ヒドロキシTEMP-N-オキシドを晶析させた。結晶をろ取、ヘキサンで洗浄後、室温で減圧下乾燥 (1.3hPa) を 3 時間行った。4-ヒドロキシTEMP-N-オキシドの橙色結晶を 47.3 g (GC 純度 99.6%、273mmol、単離収率 86%、融点 71.5~72.0℃ (Aldrich catalog, mp=69~71℃)) 得た。

【0037】 <実施例 2~11> ジメチルカーボネートの使用量または添加剤の種類を変更した以外は実施例 1 と同様に反応を行った。結果を表 1 に示した。

【0038】

【表 1】

に飽和するまで食塩を加えた後、トルエン 100 ml で 2 度抽出を行った。攪拌しながらトルエン溶液に、ヘキサンを添加することにより 4-ヒドロキシTEMP-N-オキシドを晶析させた。結晶をろ取した後、ヘキサンで洗浄し、減圧 (1.3hPa) 下、室温で 3 時間乾燥を行い、4-ヒドロキシTEMP-N-オキシドの橙色結晶を、46.7 g (GC 純度 99.6% (270.3mmol)、単離収率 85%) 得た。

融点 71.5~72.0℃ (Aldrich カタログ, mp=69~71℃)

<実施例 13~22> 実施例 12 において、ケイ酸ナトリウムの使用量、添加物の種類、反応時間を、表 2 に示したように変更した以外は、実施例 12 と同様に反応を行った。結果を表 2 にまとめて示した。

【0040】

【表 2】

(6)

9

10

表 2

実施例	添加物 (使用量)	反応 時間 (hr)	反応成績(%)		
			4-ヒドロキシTEMP P転化率	4-ヒドロキシTEMP-N-オキシル 選択率	収率
13	ケイ酸ナトリウム(30mol%) ^a	5	97.2	97.7	95.0
14	ケイ酸ナトリウム(10mol%)	5	97.4	96	93.5
15	ケイ酸ナトリウム(3.3mol%)	7	97.1	97	94.2
16	ケイ酸ナトリウム(2.0mol%)	5	95.3	94.4	90.0
17	メタケイ酸ナトリウム(30mol%)	3	87.2	91.6	80.0
18	ケイ酸ナトリウム(5.0mol%)	5	90.0	89.0	80.0
19	ケイ酸(10wt%)	5	93.7	95.5	89.5
20	ケイ酸(5wt%)	3	85.5	85.5	73.2
21	ケイ酸(2wt%)	3	87.5	88.9	77.8
22	シリカ(10wt%)	3	87.2	87.6	76.4

a: かつこ内は4-ヒドロキシTEMPに対する使用量

<実施例 23>

(反応) 300 mL 4口フラスコに、4-ヒドロキシTEMP 50.0 g (318 mmol)、イオン交換水 50 mL、ケイ酸ナトリウム 0.65 g (10.7 mmol、原料に対し3.3 mol%)を加え、攪拌しながら75℃まで昇温した。35%過酸化水素水 65 g (669 mmol)を0.5時間かけて滴下した。滴下終了後、内温75℃で3時間攪拌した。室温まで冷却後、GC (内標、ジフェニルエーテル) で反応成績を定量したところ、原料4-ヒドロキシTEMPの転化率99%、目的物の4-ヒドロキシTEMP-N-オキシルの収率97%、選択率98%であった。

【0041】 (単離精製) 反応溶液に、48%水酸化ナトリウム水溶液を加え、pHを12にした後、65℃で3時間攪拌し、余剰の過酸化水素を分解した。室温まで冷却後、希塩酸を用いて反応溶液を中和した。反応溶液に飽和するまで食塩を加えた後、トルエン50 mLで抽出を行った後、更にトルエン25 mLで2度抽出を行った。得られたトルエン溶液を減圧濃縮(トルエンを35 mL留去)した後、攪拌しながら5℃に冷却した。得られた結晶を室温で減圧乾燥することにより4-ヒドロキシTEMP-N-オキシルが47.4 g (GC純度99.4% (273.7 mmol)、単離収率86%) 得た。晶析母液

には4-ヒドロキシTEMP-N-オキシルが21.1 mmol、原料の4-ヒドロキシTEMPが0.4 mmol含まれていた。この晶析母液は次回の晶析時にリサイクル使用可能であった。

【0042】 <比較例1> 実施例12において、ケイ酸ナトリウムを使用しないこと以外は、実施例12と同様の方法で反応を行った。その結果、4-ヒドロキシTEMPの転化率51.6%、4-ヒドロキシTEMP-N-オキシルの反応収率42.6%、選択率82.7%であった。

【0043】 <比較例2> ケイ酸ナトリウムの代わりに炭酸ナトリウム(原料に対し10 mol%)を使用した以外は実施例12と同様の方法で反応を行った。その結果、4-ヒドロキシTEMPの転化率78.7%、4-ヒドロキシTEMP-N-オキシルの反応収率77.3%、選択率98.2%であった。

【0044】

【発明の効果】 本発明により、スチレン、アクリルニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル等の重合禁止剤または樹脂の光安定剤として有用な立体障害N-オキシル化合物を安価かつ高収率で製造することが可能になった。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C054 AA02 BB03 CC07 DD04 DD08
EE01 FF01
4H039 CA72 CC60
4J011 NA02 NB01 NB03